

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AD

(11)Publication number : 53-063597

(43)Date of publication of application : 07.06.1978

(51)Int.Cl.

H01L 41/18  
// C04B 35/00

(21)Application number : 51-138936

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 17.11.1976

(72)Inventor : UEDA ICHIRO  
NISHIDA MASAMITSU  
KAWASHIMA SHUNICHIRO  
OUCHI HIROSHI  
HAYAKAWA SHIGERU

## (54) MANUFACTURING METHOD OF PORCELAIN PIEZO MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To enlarge and strengthen the combined coefficient of the electrical and mechanical combination and the mechanical strength, by forming a procelain piezo material which contains a specified amount of Pb, Mg, Nb, Ti, Zr, La (or Bi) and O by hot press.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨日本国特許庁  
公開特許公報

⑩特許出願公開  
昭53—63597

⑪Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和53年(1978)6月7日  
H 01 L 41/18 // 62 C 23 2112—57  
C 04 B 35/00 1 0 4 100 B 1 6824—54 発明の数 1  
20(3) C 14 7141—41 審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑭磁器圧電材料の製造方法

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

⑮特 願 昭51—138936

⑯発 明 者 大内宏

⑰出 願 昭51(1976)11月17日

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

⑱発 明 者 上田一郎

同

門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

早川茂  
門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

同

西田正光  
門真市大字門真1006番地 松下  
電器産業株式会社内

⑲出 願 人 松下電器産業株式会社

同

河島俊一郎

門真市大字門真1006番地

⑳代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

□ 明 細 書

1. 発明の名称

磁器圧電材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

$(1-x)(x\text{Pb}(\text{Mg}_x\text{Nb}_x)\text{O}_3 + (1-x-y)\text{PbTiO}_3 + y\text{PbZrO}_3) + z(\text{La}_2\text{O}_3 \text{ 又は } \text{Bi}_2\text{O}_3)$   
の組成式において、 $0.025 \leq x \leq 0.125$ ,  $0.372 \leq y \leq 0.618$ ,  $0.002 \leq z \leq 0.010$ なる範囲内の組成物を、温度1050~1250℃、圧力150~500 Kg/cm<sup>2</sup>でホットプレスすることを特徴とする磁器圧電材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は磁器圧電材料の製造方法にかかり、電気機械結合係数が大きく、薄板に加工することのできる広帯域高周波共振子用の磁器圧電体材料を提供しようとするものである。

テレビジョン受像機などの高周波回路の集積化が進むにつれて、集積回路の周辺部品、特にリアクタンス回路の固体化、無調整化、高性能化が強く要望されて来ている。圧電磁器共振子はこの要

望をみたすものとして期待されている。

圧電磁器を高周波共振子として用いる場合、厚みたて振動を用いるのが有利である。この場合、もし5.0MHzの共振周波数で用いようとすると、40μm程度という非常に薄い板に加工しなければならない。

また、不要振動の除去には、エネルギーとじ込め法が有効である。

厚みたて振動の基本波共振に、このエネルギーとじ込め法が適用できる条件としては、 $(2-C_{33}^D \cdot S_{44}^E) / (2-2C_{33}^D \cdot S_{44}^E)$ で与えられるポアソン比が $\nu$ より大きいことが必要である。ただし、 $C_{33}^D$ は厚みたて振動に関連した弾性スティフネス、 $S_{44}^E$ は厚みすべり振動に関連した弾性コンプライアンスである。さらに、広帯域のフィルタなどに用いるには、電気機械結合係数 $k_t$ が大きいことが必要である。

従来の焼成法では、機械的に薄い材料しか得られず100~200μm程度までの研削しかできない。これまで、 $\nu$ についての測定例がほとんどなく、

□  $x$ 以上の $y$ をもつ組成範囲は明らかにされていなかった。そして、 $k_1$ が51%以上で、しかも $y$ が $x$ 以上で薄板に加工できる材料はこれまで得られていなかった。

本発明は、 $x$ 以上の $y$ と53%以上の $k_1$ をもち30 $\mu$ m程度の薄板に加工することのできる、高周波用圧電磁器材料を得る方法に関するもので、 $(1-x)[x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 + (1-x-y)\text{PbTiO}_3 + y\text{PbZrO}_3] + z(\text{La}_2\text{O}_3 \text{ または } \text{Bi}_2\text{O}_3)$ を用いた組成(ただし、 $0.026 \leq x \leq 0.125$ ,  $0.372 \leq y \leq 0.618$ ,  $0.002 \leq z \leq 0.010$ )を、限られた条件でホットプレスすることによって得られることを見いだしたことにともづくものである。以下、実施例にもとづいて説明する。

$\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , および  $\text{La}_2\text{O}_3$ , もしくは  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の原料を第1表、第2表の組成になるよう秤量し、ボールミルで混合した。それを尹過、乾燥させてから、850°C、2時間の条件で仮焼した。仮焼後、ボールミルで粉碎し、それを成型してから、ホットプレスした。比

較のため、同じ条件で作った成型体を普通焼成した。焼成した試料を、最低30 $\mu$ mの厚みになるまで研磨した。機械的に弱い試料は、30 $\mu$ mになるまでに割れてしまった。

焼成条件と研磨限界との関係を第1表に示す。

〔第1表〕

組成: $0.996[0.063\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 + 0.437\text{PbTiO}_3 + 0.500\text{PbZrO}_3] + 0.004\text{La}_2\text{O}_3 \text{ (または } \text{Bi}_2\text{O}_3)$				
焼成条件	温度 (°C)	時間	圧力 ( $\text{Kg}/\text{cm}^2$ )	研磨限界 ( $\mu\text{m}$ )
普通焼成	1250	45分	—	200
ホットプレス	1300	2時間	300	100
	1100	2時間	300	30
	1000	2時間	300	150

普通焼成では、第1表の条件でもっとも大きい密度の試料が得られたが、200 $\mu$ m以下の厚さまで研磨することは困難であった。これに対して、ホットプレスによればきわめて薄い試料を得ること

□ ができる。発明者らの実験結果によれば、ホットプレスによれば、ホットプレス温度が1050 ~ 1250°Cの範囲内であれば、30 $\mu$ mの厚さまで研磨することができた。ホットプレス圧力が100  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  より加圧力が小さいと、ホットプレスした場合焼結不足になり、不均一な試料しか得られなかった。圧力が150~500  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  の範囲でホットプレスすることによって、30 $\mu$ mの厚さまで研磨することのできる試料が得られた。したがって、本発明の方法におけるホットプレス条件の範囲は、温度1050~1250°C、圧力150~500  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  が望ましい。ホットプレス時間については、30分以内と短かすぎると、焼結不足になる。実際には1~5時間の範囲であればよい。

第2表に、1200°C、2時間、200  $\text{Kg}/\text{cm}^2$  の条件でホットプレスした試料を、100°Cにおいて5  $\text{KV}/\text{cm}^2$  で30分、分極した場合の $k_1$ の値を示す。

〔第2表〕

組成: $(1-x)[0.063\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3 + (0.937-y)\text{PbTiO}_3 + y\text{PbZrO}_3] + z\text{La}_2\text{O}_3 \text{ (または } \text{Bi}_2\text{O}_3)$			
$y$	添加物	$z$	$k_1$ (%)
0.54	$\text{La}_2\text{O}_3$	0.002	54
0.54	$\text{La}_2\text{O}_3$	0.004	54
0.54	$\text{La}_2\text{O}_3$	0.010	53
0.50	$\text{La}_2\text{O}_3$	0.002	53
0.50	$\text{La}_2\text{O}_3$	0.004	54
0.50	$\text{La}_2\text{O}_3$	0.010	53
0.54	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.002	53
0.54	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.004	54
0.54	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.010	54
0.50	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.002	53
0.50	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.004	55
0.50	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	0.010	54
0.54	—	0	45
0.50	—	0	46

- 無添加の試料に比べて、 $k_t$ は $La_2O_3$ あるいは $Bi_2O_3$ の添加により著るしく大きくなっている。  
 これらの試料で $\sigma > 1/2$ の条件をみたす範囲は、  
 $0.44 \leq y \leq 0.58$ である。  
 $x = 0.025$ の試料については、 $0.478 \leq y \leq 0.618$ で、また $x = 0.125$ の試料では $0.378 \leq y \leq 0.618$ で、 $\sigma > 1/2$ の条件がみたされることが実験によって確認した。  
 これらの $\sigma > 1/2$ の条件をみたす範囲で、 $0.002 \leq x \leq 0.010$ の範囲の $La_2O_3$ あるいは $Bi_2O_3$ の添加により、 $k_t$ は無添加に比べて著るしく増し、第2表の実施例にあるように、53%以上になることを実験によって確認した。  
 代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-100819

(43)Date of publication of application : 05.04.2002

(51)Int.Cl.

H01L 41/09  
C04B 35/49  
H01L 41/187  
H01L 41/22

(21)Application number : 2000-286115

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 20.09.2000

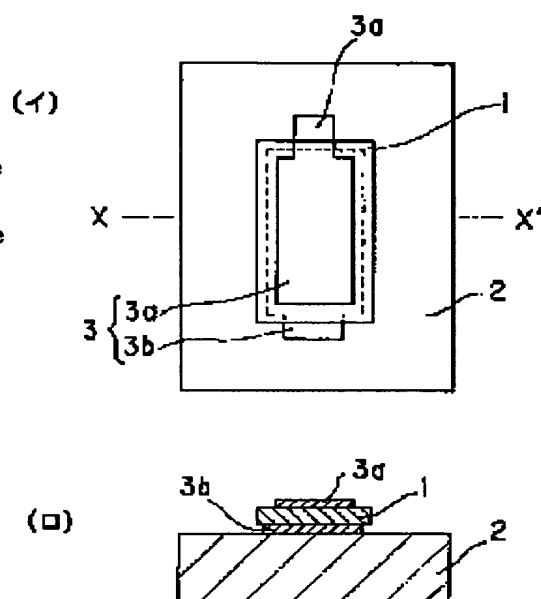
(72)Inventor : KASHIWAYA TOSHIKATSU

## (54) PIEZOELECTRIC ELEMENT AND ITS MANUFACTURING METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a piezoelectric element, which has very high piezoelectric characteristic, is superior in vibration transfer characteristic between ceramic base material and a piezoelectric material, and can realize miniaturization and high density of an actuator and a sensor, and to provide a method for manufacturing the piezoelectric element.

**SOLUTION:** This piezoelectric element is provided with the ceramic base material 2, the piezoelectric material 1 composed of porcelain composition, and electrodes 3, which are connected electrically with the base material 2. The porcelain composition is  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  three-component solid solution based composition, whose main component is shown by a formula (1)  $\text{Pb}_x(\text{Mg}_y/3\text{Nb}_{2/3})\text{aTi}_b\text{Zr}_c\text{O}_3$  ( $0.95 \leq x \leq 1.05$ ,  $0.8 \leq y \leq 1.0$ ,  $a+b+c=1.00$ ), and contains NiO of 0.05-10.0 wt.% in the total composition. The piezoelectric material 1 is fixed to the ceramics base material 2, directly or via the electrode 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.02.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3512379

[Date of registration]

16.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office